

DOCKET NO.: 271877US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Nobuyuki MIYAKI, et al.
 SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
 FILED: HERewith
 INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/14375
 INTERNATIONAL FILING DATE: November 12, 2003
 FOR: RING-OPENED POLYNORBORNENES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
 Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-331040	14 November 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/14375. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
 OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
 MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Norman F. Oblon
 Attorney of Record
 Registration No. 24,618
 Surinder Sachar
 Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
 Fax No. (703) 413-2220
 (OSMMN 08/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.11.03

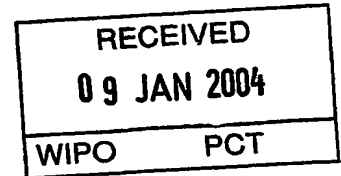
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月14日

出願番号
Application Number: 特願2002-331040
[ST. 10/C]: [JP2002-331040]

出願人
Applicant(s): JSR株式会社

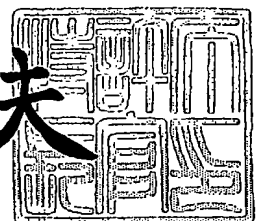


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 JSR10157

【提出日】 平成14年11月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 32/04

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 宮木 伸行

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 宮本 佳和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 吉田 宗一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

【氏名】 橋口 裕一

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078754

【弁理士】

【氏名又は名称】 大井 正彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015196

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0111576

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

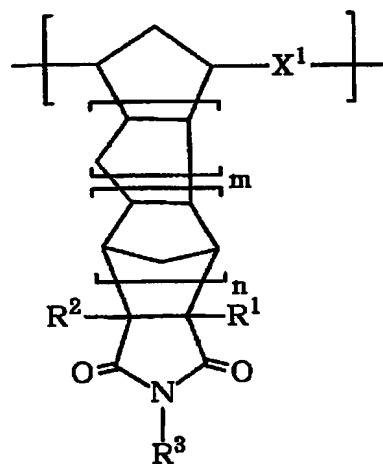
【発明の名称】 ノルボルネン系開環重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（I）で表される構造単位（I）を有することを特徴とするノルボルネン系開環重合体。

【化 1】

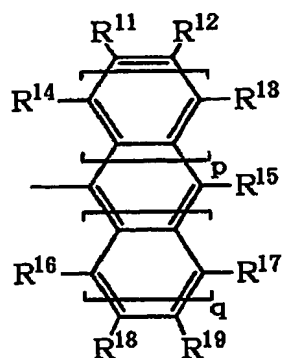
一般式 (I)



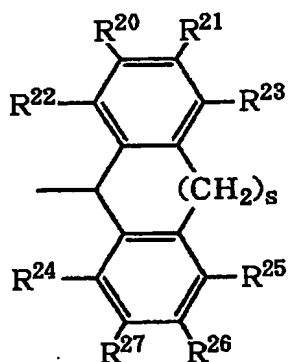
〔一般式 (I) において、 m および n は、それぞれ独立に $0 \sim 2$ の整数であり、 X^1 は、エチレン基またはビニレン基を示し、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子または置換若しくは非置換の炭素数が $1 \sim 30$ の炭化水素基を示す。 R^3 は、下記一般式 (I-1) で表される基または下記一般式 (I-2) で表される基を示す。〕

【化 2】

一般式 (I-1)



一般式 (I-2)

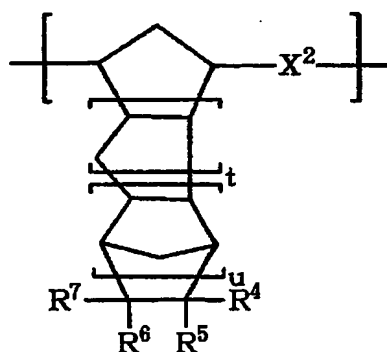


〔一般式 (I-1) および (I-2) において、 $R^{11} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数が 1 ～ 30 の炭化水素基；または極性基を示す。一般式 (I-1) において、 p および q は 0 または正の整数であり、 $p = q = 0$ のとき、 R^{12} と R^{15} または R^{19} と R^{15} は相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。一般式 (I-2) において、 s は 0 または 1 以上の整数である。〕

【請求項 2】 下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) を有することを特徴とする請求項 1 に記載のノルボルネン系開環重合体。

【化 3】

一般式 (II)



〔一般式 (II) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数であり、 X^2 はエチレン基またはビニレン基を示す。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が 1 ～ 30 の炭化水素基；または極性基を示し、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、また、 R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。〕

【請求項 3】 構造単位 (II) の割合が全構造単位中の 98 モル% 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のノルボルネン系開環重合体。

【請求項 4】 一般式 (I) における X^1 および一般式 (II) における X^2

の90モル%以上がエチレン基であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

【請求項5】 一般式(I)において、 $m=0$ で、 $n=1$ である構造単位(I)を有することを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

【請求項6】 一般式(I-1)において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基である構造単位(I)を有することを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載のノルボルネン系開環重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ノルボルネン系開環重合体に関し、更に詳しくは、複屈折が小さく、複屈折の波長依存性が高く、透明性および耐熱性に優れたノルボルネン系開環重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、透明樹脂は自動車部品、照明機器、電気部品など通常の透明性が要求される材料として用いられ、特に最近では、光学的性質が重視される光学材料としての応用が進みつつある。かかる用途に好適に用いられる透明樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂やアクリル系樹脂が知られている。

しかしながら、アクリル系樹脂は透明性に優れているが、耐熱性や耐水性（低吸水性）などの点で問題がある。一方、ポリカーボネート系樹脂は、耐熱性や耐水性においてはアクリル系樹脂より優れているが、複屈折が大きいなどの問題がある。このため、最近においては、透明性、耐水性、低複屈折性、耐熱性などを兼ね備えた環状オレフィン系樹脂が光学材料用の透明樹脂として注目され、実際に利用されている。

【0003】

このような環状オレフィン系樹脂としては、種々のものが知られており、例え

ば特許文献1乃至特許文献6に記載されている。

しかしながら、光学機器の機能や用途の高度化に伴い、これらの環状オレフィン系樹脂では、光学材料に求められる特性を十分に満足することができない場合が生じてきている。特に、高度化した機能を有する光学機器に用いられる光学材料においては、複屈折性が十分に低いものであることが極めて重要な特性であり、従来の透明樹脂に比して一層優れた低複屈折性を有する透明樹脂の開発が望まれている。

【0004】

一方、光学用フィルムに用いられる樹脂材料としては、環状オレフィン系樹脂が注目され、このような環状オレフィン系樹脂からなるフィルムが光学用の各種フィルムとして提案されている。

具体的には、特許文献7乃至特許文献10には、環状オレフィン系樹脂のフィルムからなる位相差板が記載されている。

また、特許文献11乃至特許文献13には、環状オレフィン系樹脂のフィルムを偏光板の保護フィルムに使用することが記載されている。

さらに、特許文献14には、環状オレフィン系樹脂のフィルムからなる液晶表示素子用基板が記載されている。

しかしながら、これらの環状オレフィン系樹脂からなる光学用フィルムにおいては、透過光の波長が長波長になるに従って透過光の位相差（複屈折）の絶対値が小さくなるという特性を有するため、可視光領域（400～800nm）における全ての光について、例えば透過光にその1/4波長等の特定の位相差を与えることが極めて困難である。このような事情は、従来の環状オレフィン系樹脂のみならず、他の樹脂からなる光学用フィルムでも同様である。

以上のように、高度な光学特性が要求される用途に用いられる樹脂においては、一般的な光学特性を有するものであることの他に、例えばフィルムを形成したときに複屈折の波長依存性（長波長に従って複屈折が大きくなる性質）および複屈折の大きさを制御することが大きな課題となっている。

【0005】

【特許文献1】

特開平 1 - 1 3 2 6 2 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 - 1 3 2 6 2 6 号公報

【特許文献 3】

特開平 2 - 1 3 3 4 1 3 号公報

【特許文献 4】

特開昭 6 1 - 1 2 0 8 1 6 号公報

【特許文献 5】

特開昭 6 1 - 1 1 5 9 1 2 号公報

【特許文献 6】

特開昭 6 3 - 2 1 8 7 2 6 号公報

【特許文献 7】

特開平 4 - 2 4 5 2 0 2 号公報

【特許文献 8】

特開平 4 - 3 6 1 2 0 号公報

【特許文献 9】

特開平 5 - 2 1 0 8 号公報

【特許文献 1 0】

特開平 5 - 6 4 8 6 5 号公報

【特許文献 1 1】

特開平 5 - 2 1 2 8 2 8 号公報

【特許文献 1 2】

特開平 6 - 5 1 1 1 7 号公報

【特許文献 1 3】

特開平 7 - 7 7 6 0 8 号公報

【特許文献 1 4】

特開平 5 - 6 1 0 2 6 号公報

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、複屈折が小さく、複屈折の波長依存性が高く、透明性および耐熱性に優れたノルボルネン系開環重合体を提供することにある。

【0007】

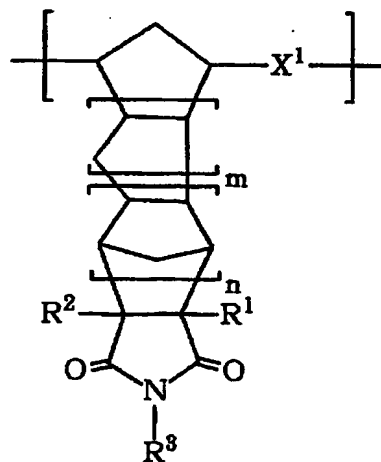
【課題を解決するための手段】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、下記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有することを特徴とする。

【0008】

【化4】

一般式 (I)



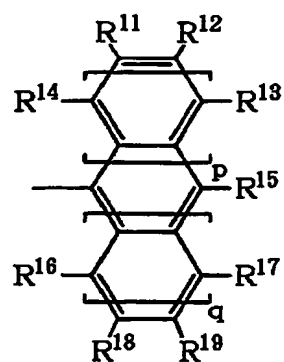
【0009】

〔一般式 (I) において、 m および n は、それぞれ独立に 0 ～ 2 の整数であり、 X^1 は、エチレン基またはビニレン基を示し、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子または置換若しくは非置換の炭素数が 1 ～ 30 の炭化水素基を示す。 R^3 は、下記一般式 (I-1) で表される基または下記一般式 (I-2) で表される基を示す。〕

【0010】

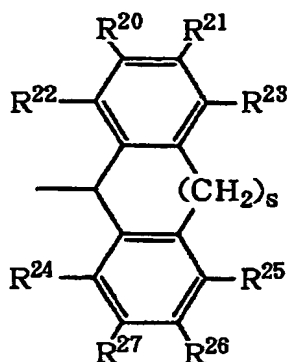
【化5】

一般式 (I-1)



【0011】

一般式 (I-2)



〔一般式 (I-1) および (I-2) において、 $R^{11} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数が1～30の炭化水素基；または極性基を示す。一般式 (I-1) において、 p および q は0または正の整数であり、 $p = q = 0$ のとき、 R^{12} と R^{15} または R^{19} と R^{15} は相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。一般式 (I-2) において、 s は0または1以上の整数である。〕

【0012】

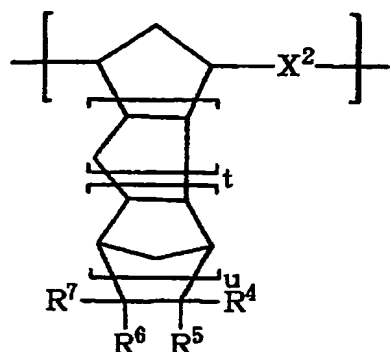
本発明のノルボルネン系開環重合体においては、下記一般式 (II) で表される構造単位 (II) を有するものであってもよい。

このようなノルボルネン系開環重合体においては、構造単位 (II) の割合が全構造単位中の98モル%以下であることが好ましい。

【0013】

【化6】

一般式 (II)



【0014】

〔一般式 (II) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数であり、 X^2 はエチレン基またはビニレン基を示す。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が 1～30 の炭化水素基；または極性基を示し、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、また、 R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。〕

【0015】

また、本発明のノルボルネン系開環重合体においては、上記一般式 (I) における X^1 および一般式 (II) における X^2 の 90 モル%以上がエチレン基であることが好ましい。

また、上記一般式 (I) において、 $m=0$ で、 $n=1$ である構造単位 (I) を有することが好ましい。

また、一般式 (I-1) において、 $p=0$ で、 $q=0$ であり、かつ R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基である構造単位 (I) を有することが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のノルボルネン系開環重合体について詳細に説明する。

本発明のノルボルネン系開環重合体は、上記一般式 (I) で表される構造単位 (I) を有するものである。

上記一般式 (I) において、 m および n は、それぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、 X^1 はエチレン基またはビニレン基である。

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子、または置換若しくは非置換の炭素数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 10 の炭化水素基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；エチリデン基、プロピリデン基等のアルキリデン基；フェニル基等の芳香族基；またはこれらの基の水素原子の一部若しくは全部が、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、フェニルスルホニル基などによって置換されたもの等が挙げられる。

【0017】

R^3 は、上記一般式 (I-1) で表される基または上記一般式 (I-2) で表される基である。

一般式 (I-1) および一般式 (I-2) において、 $R^{11} \sim R^{27}$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数が 1 ~ 30、好ましくは 1 ~ 20 の炭化水素基；または極性基である。

ハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

置換若しくは非置換の炭素数が 1 ~ 30 の炭化水素基の具体例としては、一般式 (I) における R^1 および R^2 として例示したものと同様のものが挙げられ、これらの炭化水素基は、芳香環の炭素原子に直接結合していてもよく、あるいは連結基 (linkage) を介して結合していてもよい。ここで、連結基は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含むものまたは含まない基であり、その具体例としては、炭素数が 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基 [例えば、 $-(CH_2)_m-$ (但し、 m は 1 ~ 10 の整数) で表されるアルキレン基]、カルボニル基 ($-CO-$)、カルボニルオキシ基 ($-COO-$)、スルホン基 ($-SO_2-$)、エーテル結合 ($-O-$)、チオエーテル結合 ($-S-$)、イミノ基 (

—NH—)、アミド結合(—NHCO—)、シロキサン結合(—Si(R₂)O—:但しRはメチル基、エチル基等のアルキル基)、あるいはこれらの2種以上が組合さって連なったものが挙げられる。

【0018】

極性基としては、例えば水酸基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、エステル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、シアノ基、アミド基、イミド基、トリオルガノシロキシ基、トリオルガノシリル基、アミノ基、アシル基、アルコキシシリル基、スルホニル基、およびカルボキシ基などが挙げられる。さらに具体的には、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ;エステル基としては、例えば酢酸エステル基、プロピオン酸エステル基等の脂肪酸エステル基、および安息香酸エステル基等の芳香族エステル基が挙げられ;アルコキシカルボニル基としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等が挙げられ;アリーロキシカルボニル基としては、例えばフェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基、フルオレニルオキシカルボニル基、ピフェニリルオキシカルボニル基等が挙げられ;トリオルガノシロキシ基としては例えばトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基等が挙げられ;トリオルガノシリル基としてはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基等が挙げられ;アミノ基としては第1級アミノ基が挙げられ、アルコキシシリル基としては例えばトリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等が挙げられる。

【0019】

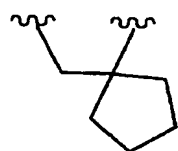
一般式(I-1)において、pおよびqは0または正の整数、好ましくは0～2であり、一般式(I-2)において、sは0または正の整数、好ましくは0～2である。

また、一般式(I-1)において、p=q=0のとき、R¹²とR¹⁵またはR¹⁹とR¹⁵は相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。このような環構造の具体例としては、下記式(i)～式(iii)に示すものが挙げられる。

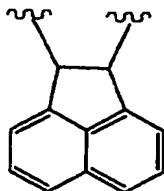
【0020】

【化7】

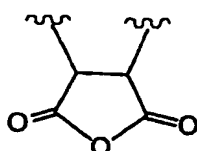
式 (i)



式 (ii)



式 (iii)



【0021】

このような構造単位 (I) としては、一般式 (I) において、 $m=0$ で、 $n=1$ であり、かつ R^1 および R^2 のいずれもが水素原子であり、さらに、 R^3 が一般式 (I-1) 若しくは一般式 (I-2) で表される基であるものが、耐熱性が高く、吸水性を低いノルボルネン系開環重合体を得られる点で、好ましい。これらの中でも、一般式 (I-1) において $p=q=0$ であるもの、または、一般式 (I-2) において $s=0$ であるものがより好ましく、また、 R^3 が一般式 (I-1) で表される基であり、一般式 (I-1) において、 $p=q=0$ であり、かつ、 R^{11} および R^{18} の少なくとも一方が水素以外の置換基であるものが特に好ましい。

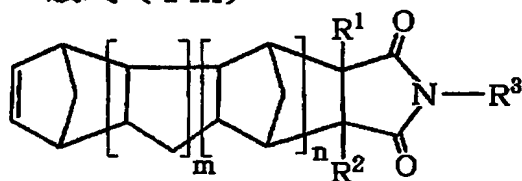
【0022】

このような構造単位 (I) は、下記一般式 (Im) で表されるノルボルネン系単量体 (以下、「特定単量体 (I)」という。) を開環重合することによって得られる。

【0023】

【化8】

一般式 (Im)



【0024】

〔一般式 (Im) において、 m および n は、それぞれ独立に $0 \sim 2$ の整数であり、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に水素原子または置換若しくは非置換の炭素数が $1 \sim 30$ の炭化水素基を示す。 R^3 は、上記一般式 (I-1) で表される基

または上記一般式 (I-2) で表される基を示す。]

【0025】

このような特定単量体 (I) としては、例えば、6-オキシトリシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオンのようなノルボルネン酸無水物と芳香族アミンとの反応で得られるイミド化合物を用いることができ、その具体例としては、

- (1) 4-フェニル-4-アザトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (2) 6-フェニル-6-アザペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
- (3) 4-(2-メチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (4) 6-(2-メチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
- (5) 4-(2, 6-ジメチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (6) 6-(2, 6-ジメチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
- (7) 4-(2, 6-ジエチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (8) 6-(2, 6-ジエチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
- (9) 4-(2, 4-ジメチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (10) 6-(2, 4-ジメチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
- (11) 4-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
- (12) 6-(4-クロロ-2-メチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [

9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(13) 4- (4-クロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

【0026】

(14) 6- (4-クロロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(15) 4- (2-クロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

(16) 6- (2-クロロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(17) 4- (3-クロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

(18) 6- (3-クロロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(19) 4- (2, 5-ジクロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

(20) 6- (2, 5-ジクロロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(21) 4- (2, 4-ジクロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

(22) 6- (2, 4-ジクロロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(23) 4- (2, 6-ジクロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

(24) 6- (2, 6-ジクロロフェニル) -6-アザ-ペンタリシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカー 12-エン-5, 7-ジオン、

(25) 4- (2, 4, 5-トリクロロフェニル) -4-アザートリシクロ [5. 2. 1. 02,6] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

(26) 6-(2,4,5-トリクロロフェニル)-6-アザペンタシクロ [9.2.1.13,9.02,10.04,8] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

【0027】

(27) 4-(4-プロモフェニル)-4-アザトリシクロ [5.2.1.02,6] ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

(28) 6-(4-プロモフェニル)-6-アザペンタシクロ [9.2.1.13,9.02,10.04,8] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

(29) 4-(4-プロモ-2,6-ジメチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5.2.1.02,6] ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

(30) 6-(4-プロモ-2,6-ジメチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9.2.1.13,9.02,10.04,8] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

(31) 4-(4-エトキシカルボニルフェニル)-4-アザトリシクロ [5.2.1.02,6] ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

(32) 6-(4-エトキシカルボニルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9.2.1.13,9.02,10.04,8] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

(33) 4-(4-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5.2.1.02,6] ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

(34) 6-(4-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9.2.1.13,9.02,10.04,8] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

(35) 4-(5-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル)-4-アザトリシクロ [5.2.1.02,6] ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

(36) 6-(5-エトキシカルボニル-2-メチルフェニル)-6-アザペンタシクロ [9.2.1.13,9.02,10.04,8] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

(37) 4-(2-メトキシ-5-メトキシカルボニルフェニル)-4-アザ

トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(38) 6- (2-メトキシ-5-メトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-
ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン
-5, 7-ジオン、
(39) 4- (2-クロロ-5-ドデトキシカルボニルフェニル) -4-アザ-
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

【0028】

(40) 6- (2-クロロ-5-ドデトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-
ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン
-5, 7-ジオン、
(41) 4- (2-エトキシカルボニルフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5
. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(42) 6- (2-エトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9
. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオ
ン、
(43) 4- (2-エトキシカルボニル-4, 5-ジメトキシフェニル) -4-
アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(44) 6- (2-エトキシカルボニル-4, 5-ジメトキシフェニル) -6-
アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12
-エン-5, 7-ジオン、
(45) 4- (2-メトキシフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1.
0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(46) 6- (2-メトキシフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1
. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(47) 4- (4-メトキシフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1.
0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(48) 6- (4-メトキシフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1
. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(49) 4- (2, 4-ジメトキシフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2

- . 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(50) 6- (2, 4-ジメトキシフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9.
2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(51) 4- (3, 5-ジメトキシカルボニルフェニル) -4-アザ-トリシ
クロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(52) 6- (3, 5-ジエトキシカルボニルフェニル) -6-アザ-ペンタシ
クロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7
-ジオン、

【0029】

- (53) 4- (4-クロロ-2, 5-ジメトキシフェニル) -4-アザ-トリシ
クロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(54) 6- (4-クロロ-2, 5-ジメトキシフェニル) -6-アザ-ペンタ
シクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5,
7-ジオン、
(55) 4- (5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル) -4-アザ-トリシ
クロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(56) 6- (5-クロロ-2, 4-ジメトキシフェニル) -6-アザ-ペンタ
シクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5,
7-ジオン、
(57) 4- (2, 5-ジエトキシフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2.
. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(58) 6- (2, 5-ジエトキシフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9.
2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(59) 4- (3-メトキシカルボニル-4-メトキシフェニル) -4-アザ-
トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(60) 6- (3-メトキシカルボニル-4-メトキシフェニル) -6-アザ-
ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン
-5, 7-ジオン、
(61) 4- (2-メチル-4-ニトロフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5

- . 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(62) 6- (2-メチル-4-ニトロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(63) 4- (4-ニトロフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(64) 6- (4-ニトロフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(65) 4- (4-シアノフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、

【0030】

- (66) 6- (4-シアノフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(67) 4- (4-ビフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(68) 6- (4-ビフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(69) 4- (2-ビフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(70) 6- (2-ビフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(71) 4- (3-ビフェニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(72) 6- (3-ビフェニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン、
(73) 4- (2-メトキシジベンゾフラニル) -4-アザ-トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] ノナ-8-エン-3, 5-ジオン、
(74) 6- (2-メトキシジベンゾフラニル) -6-アザ-ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン

(75) 4-(9-フルオレニル)-4-アザトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]
ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

(76) 6-(9-フルオレニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン、

(77) 2-メチル-4-(2-メチルフェニル)-4-アザトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}] ノナ-8-エン-3,5-ジオン、

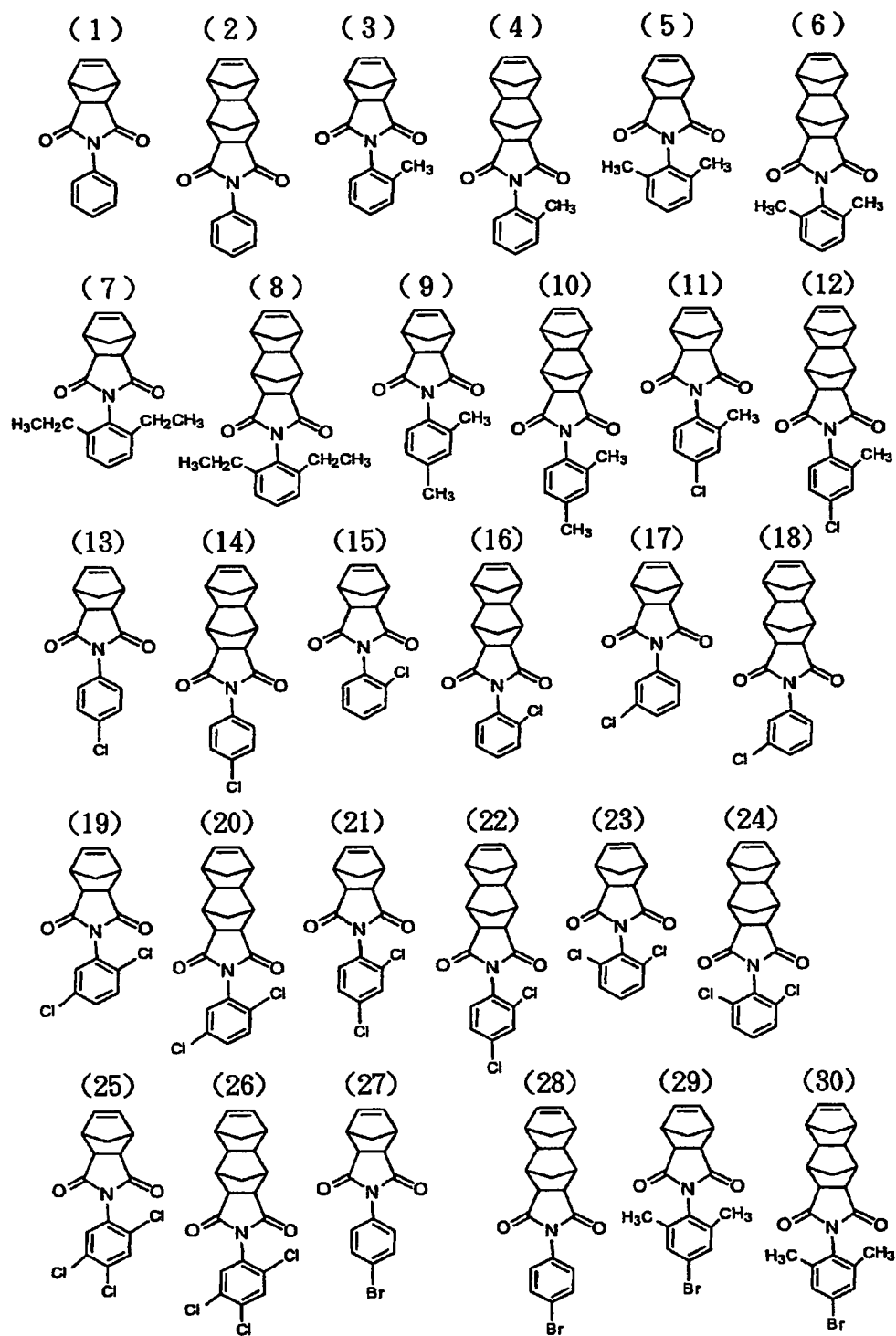
(78) 4-メチル-6-(2-メチルフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン

などが挙げられる。これらの化合物は、1種単独または2種以上を組み合わせて特定単量体(I)として用いることができる。

上記(1)～(78)の化合物の構造式を以下に示す。

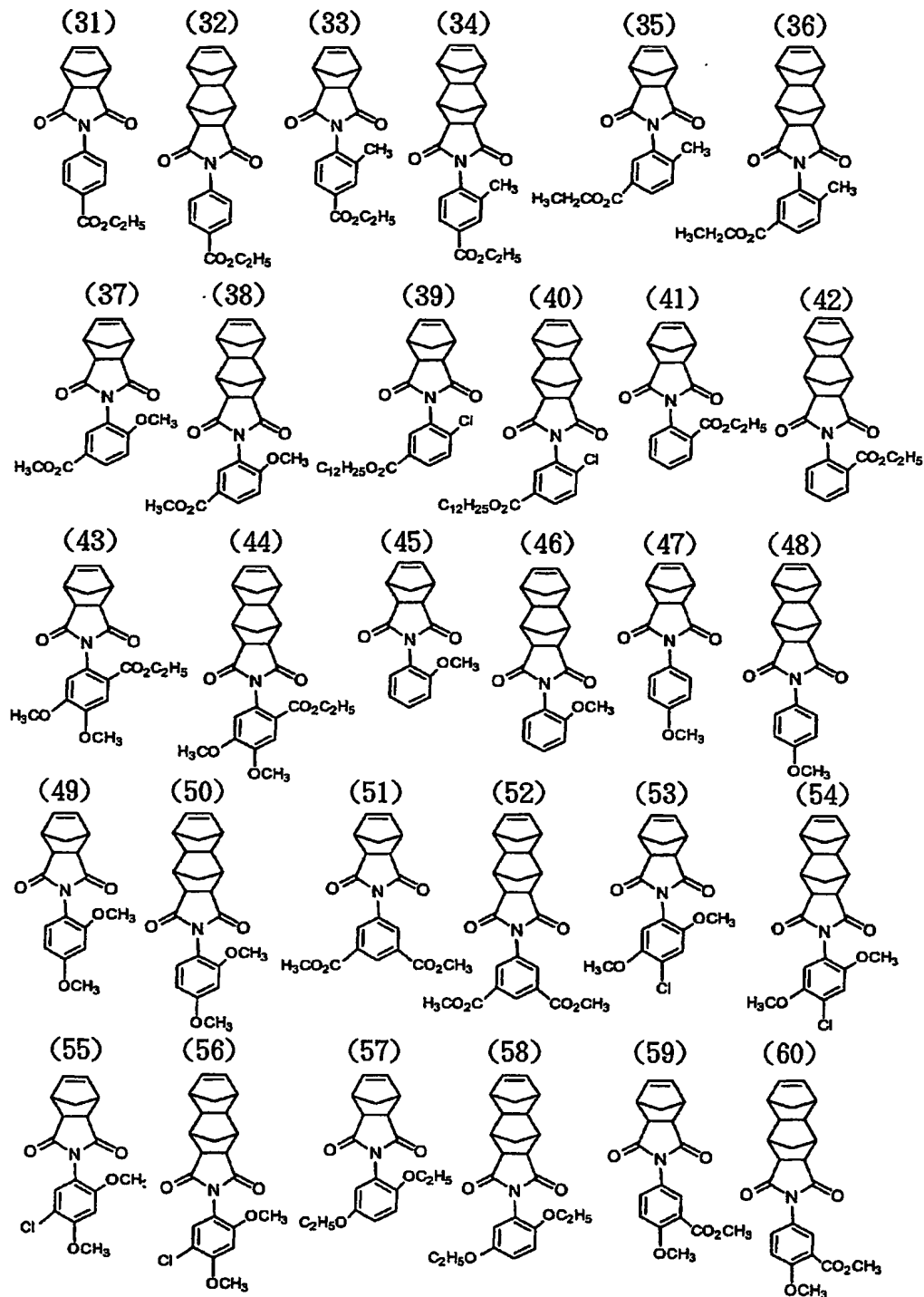
【0031】

【化 9】



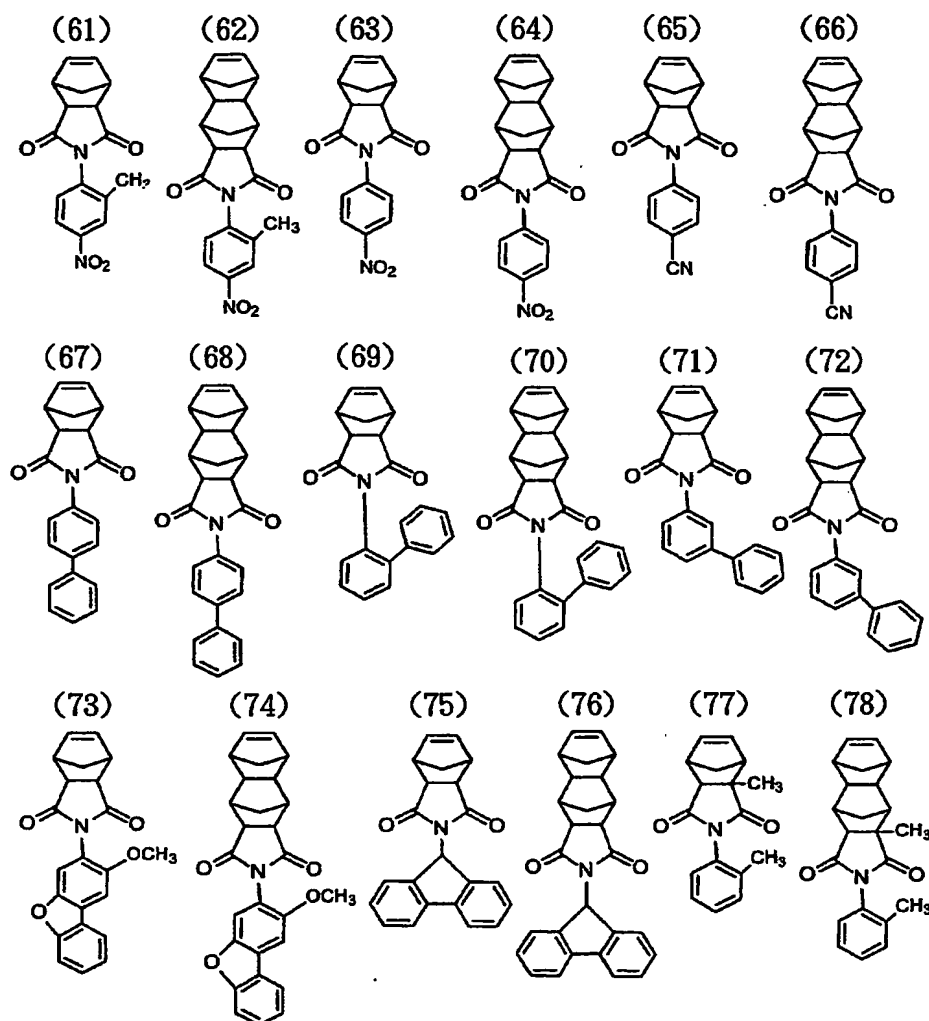
【0032】

【化 1 0】



【 0 0 3 3 】

【化 11】



【0034】

本発明のノルボルネン開環重合体は、上記構造単位 (I) と共に、上記一般式 (II) で表される構造単位 (II) を有するものであってもよい。

上記一般式 (II) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数、好ましくは t が 0 または 1、 u が 0 ~ 3 の整数であり、 X^2 はエチレン基またはビニレン基である。

$R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換または非置換の炭素数が 1 ~ 30 の炭化水素基；または極性基であり、 R^4 と R^5 または R^6 と R^7 は一体化して 2 価の炭化水素基を形成してもよく、また、

R^4 または R^5 と R^6 または R^7 とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。これらの原子または基の具体例としては、一般式 (I) における R^1 および R^2 並びに一般式 (I-1) および一般式 (I-2) における $R^{11} \sim R^{27}$ として例示したものと同様のものが挙げられる。

【0035】

このような構造単位 (II) としては、耐熱性、溶解性および他素材との密着性・接着性等のバランスが良好な共重合体を得られる点で、一般式 (II) において、 $R^4 \sim R^7$ のうち少なくとも1つが $-(CH_2)_k COOR^{29}$ で表されるカルボン酸エステル基（ここで、 R^{29} は炭素数 1～20 の炭化水素基を示し、 k は 0～10 の整数である。）であるものが好ましい。

ここで、上記の R^{29} で示される炭素原子数 1～20 の炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基が挙げられ、これらの中では、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、より好ましくは、メチル基である。

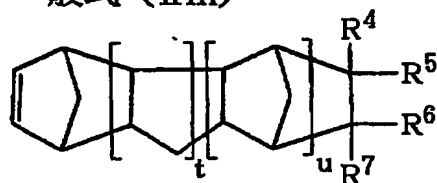
【0036】

このような構造単位 (II) は、下記一般式 (II_m) で表されるノルボルネン系単量体（以下、「特定単量体 (II)」という。）を、特定単量体 (I) と開環共重合することによって得られる。

【0037】

【化12】

一般式 (II_m)



【0038】

〔一般式 (II_m) において、 t および u はそれぞれ独立に 0 または正の整数である。 $R^4 \sim R^7$ は、それぞれ独立に水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい

置換または非置換の炭素数が1～30の炭化水素基；または極性基を示し、R⁴とR⁵またはR⁶とR⁷は一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、また、R⁴またはR⁵とR⁶またはR⁷とは相互に結合して炭素環または複素環を形成してもよく、これらの炭素環または複素環は単環構造であっても、多環構造であってもよい。]

【0039】

このような特定単量体 (II) の具体例としては、

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

トリクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] -8-デセン、

テトラクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

ペンタクロ [9. 2. 1. 1^{4,7}. 0^{2,10}. 0^{3,8}] -5-ペンタデセン、

ヘプタクロ [1³. 2. 1. 1^{3,13}. 1^{6,9}. 0^{2,14}. 0^{4,12}. 0^{5,10}] -

7-エイコセン・5-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メトキシカルボニルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-メトキシカルボニルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

【0040】

8-メトキシカルボニルテトラクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-エトキシカルボニルテトラクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-n-プロポキシカルボニルテトラクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-イソプロポキシカルボニルテトラクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-n-ブトキシカルボニルテトラクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3
-ドデセン、

8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-〈4-フェニルフェノキシ〉カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

【0041】

8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-フェノキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-(1-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-(2-ナフトキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8-メチル-8-(4-フェニルフェノキシ)カルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

【0042】

5-エチリデンビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

8-エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン

5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

8-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

5-n-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-n-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-n-オクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-n-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-イソプロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(1-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2-ナフチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(2-ナフチル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

5-(4-ビフェニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-(4-ビフェニル) -5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-アミノメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-トリメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-トリn-プロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-トリn-ブトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-クロロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-シクロヘセニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-ペンタフルオロエチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

【0043】

- 5, 5-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-メチル-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリス (フルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6, 6-テトラフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6, 6-テトラキス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5-ジフルオロ-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 5, 6-トリフルオロ-5-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-フルオロ-5-ペンタフルオロエチル-6, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ジフルオロ-5-ヘプタフルオロ-*iso*-プロピル-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5-クロロ-5, 6, 6-トリフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
5, 6-ジクロロ-5, 6-ビス (トリフルオロメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメトキシビシクロ [2. 2. 1]
] ヘプト-2-エン、

5, 5, 6-トリフルオロ-6-ヘプタフルオロプロポキシビシクロ [2. 2
. 1] ヘプト-2-エン、

【0044】

8-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、
8-フルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデ
セン、

8-ジフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ド
デセン、

8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-
ドデセン、

8-ペンタフルオロエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-
ドデセン、

8, 8-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデ
セン、

8, 9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデ
セン、

8, 8-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

【0045】

8-メチル-8-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8, 8, 9-トリフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-
ドデセン、

8, 8, 9-トリス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] -3-ドデセン、

8, 8, 9, 9-テトラフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5 . 17,10]
]-3-ドデセン、

8, 8, 9, 9-テトラキス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4. 4.
0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8, 8-ジフルオロ-9, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4
. 4. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8, 9-ジフルオロ-8, 9-ビス (トリフルオロメチル) テトラシクロ [4
. 4. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4.
0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメトキシテトラシクロ [4. 4
. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8, 8, 9-トリフルオロ-9-ペンタフルオロプロポキシテトラシクロ [4
. 4. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8-フルオロ-8-ペンタフルオロエチル-9, 9-ビス (トリフルオロメチ
ル) テトラシクロ [4. 4. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン、

8, 9-ジフルオロ-8-ヘプタフルオロ *iso*-プロピル-9-トリフルオ
ロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセン
などを挙げることができる。

これらの化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる特定単量体 (II)
) として用いることができる。

これらの中では、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4
. 0. 12,5 . 17,10] -3-ドデセンが、その製造方法が容易である点で特に
好ましい。

【0046】

本発明のノルボルネン系開環重合体において、構造単位 (II) を有する場合に
は、構造単位 (II) の割合は、全構造単位中 98モル%以下が好ましい。

また、構造単位 (I) と構造単位 (II) との比は、モル比で、通常 100:0
~2:98、好ましくは 100:0~5:95、さらに好ましくは、100:0

～10：90である。

構造単位 (II) の割合が過大である場合には、複屈折の波長依存性が高く、複屈折性の低い重合体を得られないことがある。

【0047】

本発明のノルボルネン系開環重合体においては、構造単位 (I) のうち上記一般式 (I) における X^1 がエチレン基であるもの、および構造単位 (II) のうち上記一般式 (2) における X^2 がエチレン基であるものの合計の割合が、構造単位 (I) および構造単位 (II) の90モル%以上であることが好ましく、より好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは98モル%以上である。この割合が過小である場合には、得られるノルボルネン系開環重合体は、熱劣化性の低いものとなることがある。

【0048】

更に、本発明のノルボルネン系開環重合体は、構造単位 (I) および構造単位 (II) 以外の構造単位 (以下、「他の構造単位」という。) を有するものであってもよい。

このような他の構造単位を得るための単量体としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロドデセン等の環状オレフィン、1, 4-シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロドデカトリエン等の非共役環状ポリエンを用いることもできる。

さらに、本発明においては、特定単量体 (I)、特定単量体 (II) およびその他の単量体の開環重合を、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン-ブタジエン、エチレン-非共役ジエン重合体、ノルボルネン系単量体の開環 (共) 重合の未水添物などの存在下で行ってもよい。

【0049】

本発明のノルボルネン系開環重合体において、他の構造単位を有する場合には、構造単位 (I) の割合が全構造単位の2モル%以上であることが好ましく、より好ましくは5モル%以上、さらに好ましくは10モル%以上である。

構造単位 (I) の割合が過小である場合には、複屈折の特異な波長依存性 (長波長になるに従って複屈折が大きくなる性質) や低複屈折性を得られないことが

ある。

【0050】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、ウッペローデ型粘度計で測定される対数粘度 (η_{inh}) が、通常 0.2~5.0、好ましくは 0.3~4.0、さらに好ましくは 0.35~2.0 である。

また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC: テトラヒドロフラン溶媒) によって測定されるポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) が、通常 1000~50 万、好ましくは 2000~30 万、さらに好ましくは 5000~30 万であり、同重量平均分子量 (M_w) が、通常 5000~200 万、好ましくは 1 万~100 万、さらに好ましくは 3 万~50 万である。

上記対数粘度 (η_{inh}) が 0.2 未満である場合、上記数平均分子量 (M_n) が 1000 未満である場合あるいは上記重量平均分子量 (M_w) が 5000 未満である場合には、当該ノルボルネン系開環重合体は、その強度が著しく低いものとなることがある。一方、対数粘度 (η_{inh}) が 5.0 を超える場合、上記数平均分子量 (M_n) が 50 万を超える場合あるいは上記重量平均分子量 (M_w) が 200 万を超える場合には、当該ノルボルネン系開環重合体の熔融粘度あるいは溶液粘度が高くなりすぎて、所望の成形品を得ることが困難になることがある。

【0051】

本発明のノルボルネン系開環重合体には、公知の各種添加剤を添加することができる。

具体的には、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2-メチレンビス (4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、ペンタエリスリチルテトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、4, 4-チオビス- (6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、1, 1'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオレートなどのフェノール系またはヒドロキノン系酸化防止剤、トリス (4-メトキシ-3, 5-ジフェニル) フォスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォ

スファイトなどのリン系酸化防止剤を用いることができ、これらの酸化防止剤の 1 種または 2 種以上を添加することにより、ノルボルネン系開環重合体の酸化安定性を向上することができる。

また、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2, -メチレンビス [4- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) -6- [(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) フェノール]] などの紫外線吸収剤を用いることができ、これらの紫外線吸収剤 1 種または 2 種以上を添加することにより、耐光性を向上することができる。

また、加工性を向上させる目的で滑剤などの添加剤を添加することもできる。

【0052】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、特定単量体 (Im) を開環重合することにより、または特定の単量体と必要に応じて用いられる特定単量体 (II) およびその他の単量体とを開環共重合することにより、或いはこれらの単量体を開環 (共) 重合した後にさらに水素添加することにより、製造することができる。

【0053】

開環重合触媒:

開環重合用の触媒としては、例えば、下記のメタセシス重合触媒が用いられる。すなわち、(a) 成分: W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも 1 種と、(b) 成分: デミングの周期表 I A 族元素 (例えば Li、Na、K など)、II A 族元素 (例えば Mg、Ca など)、II B 族元素 (例えば Zn、Cd、Hg など)、III B 族元素 (例えば B、Al など)、IV A 族元素 (例えば Ti、Zr など) あるいは IV B 族元素 (例えば Si、Sn、Pb など) の化合物であって、少なくとも 1 つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも 1 種との組合せからなる触媒である。また、この触媒には、触媒活性を高めるために、後述の (c) 成分: 添加剤が添加されたものであってもよい。

【0054】

(a) 成分として適当な W、Mo あるいは Re の化合物の具体例としては、WCl₆、MoCl₅、ReOCl₃ などの特開平 1-240517 号公報に記載

の化合物を挙げることができる。

(b) 成分として用いられる化合物の具体例としては、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ 、メチルアルモキサン、 LiH などの特開平1-240517号公報に記載の化合物を挙げることができる。

(c) 成分である添加剤としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などが好適に用いることができるが、更に特開平1-240517号公報に示される化合物を使用することができる。

【0055】

メタセシス触媒の使用量としては、上記(a)成分と、特定単量体(I)および特定単量体(II)の合計との割合が、モル比で1:500~1:100000となる範囲、好ましくは1:1000~1:50000となる範囲とされる。

(a)成分と(b)成分との割合は、金属原子比で「(a)成分:(b)成分」が1:1~1:50、好ましくは1:2~1:30の範囲とされる。(a)成分と(c)成分との割合は、モル比で「(c)成分:(a)成分」が0.005:1~15:1、好ましくは0.05:1~7:1の範囲とされる。

【0056】

分子量調節剤:

開環重合体の分子量の調節は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても行うことができるが、本発明においては、分子量調節剤を反応系に共存させることにより調節することが好ましい。ここに、好適な分子量調節剤としては、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセンなどの α -オレフィン類およびスチレンを挙げることができ、これらのうち、1-ブテン、1-ヘキセンが特に好ましい。これらの分子量調節剤は、単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

分子量調節剤の使用量としては、開環(共)重合反応に供される特定単量体(I)および特定単量体(II)の合計1モルに対して0.005~0.6モル、好ましくは0.02~0.5モルとされる。

【0 0 5 7】

開環重合反応用溶媒：

開環重合反応において用いられる溶媒（単量体、メタセシス触媒および分子量調節剤を溶解する溶媒）の具体例としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素；クロロブタン、ブロムヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエチレンなどのハロゲン化アルカン；アリールなどの化合物；酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*-ブチル、プロピオン酸メチル、ジメトキシエタンなどの飽和カルボン酸エステル類；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類を挙げることができる。これらは単独であるいは混合して用いることができる。これらの中では、芳香族炭化水素が好ましい。

溶媒の使用量としては、重量比で「溶媒：単量体」が通常 1：1～20：1 となる量とされ、好ましくは 1：1～10：1 となる量とされる。

【0 0 5 8】

上記の開環重合により得られるノルボルネン系開環重合体は、一般式 (I) における X^1 および一般式 (II) における X^2 がいずれもビニレン基である構造単位 (I) および構造単位 (II) を有するものであり、そのまま各種用途に使用することができるが、耐熱安定性の観点から、当該開環重合体の一部または全部のビニレン基が水素添加されてエチレン基に転換された水素添加物とすることが好ましい。このような水素添加物においては、特定単量体 (I) および単量体 (II) に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されていないことが好ましい。

また、ビニレン基に対する水素添加率は、90%以上であることが好ましく、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上であり、水素添加率が高いほど、熱による着色や劣化が抑制されて好ましい。

【0 0 5 9】

水素添加反応は、特定単量体 (I) および特定単量体 (II) に基づく側鎖の芳

香環が実質的に水素添加されない条件で行われる必要がある。通常は、開環重合体の溶液に水素添加触媒を添加し、これに常圧～300気圧、好ましくは3～200気圧の水素ガスを0～200℃、好ましくは20～180℃で作用させることによって行われる。

【0060】

水素添加触媒としては、通常のアレフィン性化合物の水素添加反応に用いられるものを使用することができる。この水素添加触媒としては、不均一系触媒および均一系触媒を用いることができる。不均一系触媒の具体例としては、パラジウム、白金、ニッケル、ロジウム、ルテニウムなどの貴金属触媒物質を、カーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒を挙げることができる。また、均一系触媒の具体例としては、ナフテン酸ニッケル／トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート／トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト／ n -ブチルリチウム、チタノセンジクロリド／ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウムなどを挙げることができる。触媒の形態は粉末でも粒状でもよい。

これらの水素添加触媒は、特定単量体（I）および特定単量体（II）に基づく側鎖の芳香環が実質的に水素添加されないようにするために、その添加量を調整することが必要であるが、通常、重量比で「開環重合体：水素添加触媒」が1： 1×10^{-6} ～1：2となる割合で使用される。

【0061】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、複屈折の波長依存性が高く、低複屈折性を有すると共に、高い耐熱性および高い透明性を有するものであるため、光学部品や電気電子材料などの分野において有用であり、具体的には、ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、光ビ

ックアップフィルム等)、液晶配向膜、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LEDなどの半導体の封止材として有用である。

【0062】

【実施例】

以下、本発明のノルボルネン系開環重合体の具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

また、以下の実施例および比較例において、ガラス転移温度 (T_g)、数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n) については、下記の方法により測定した。

【0063】

ガラス転移温度 (T_g) :

セイコーインスツルメンツ社製示差走査熱量計を用いて、昇温速度を毎分 20℃、窒素気流下で測定を行った。

数平均分子量、重量平均分子量および分子量分布:

東ソー株式会社製「HLC-8020ゲルパーミエーションクロマトグラフィー」により、溶媒としてテトラヒドロフランを用い、ポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) および分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。

【0064】

〈参考例 (特定単量体 (I) の合成) 〉

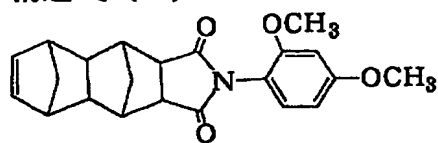
還流管を取り付けた 1 L の 3 口フラスコ内に、下記構造式 (B) で表される 6-オキシペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3,9}. 0^{2,10}. 0^{4,8}] テトラデカ-12-エン-5, 7-ジオン 30 g (0. 1303 モル)、および 2, 4-ジメトキシアニリン 19. 96 g (0. 1303 モル) を仕込み、更に溶媒として酢酸 300 mL を添加した。この反応系を昇温すると当該反応系は均一な状態となり、この状態で、3 時間還流を行った。次いで、反応系を放冷した後、エバポレーターによって酢酸の除去処理を行い、メタノールで再結晶して赤褐色固体 44. 96 g (粗収率: 94%) を得た。得られた結晶をメタノールで再結晶するこ

とにより、白色固体19.74 g (収率: 41%) を得た。この白色固体は、下記構造式 (A) で表される6-(2,4-ジメトキシフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカー12-エン-5,7-ジオンであった。

【0065】

【化13】

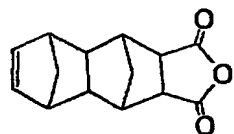
構造式 (A)



【0066】

【化14】

構造式 (B)



【0067】

〈実施例1〉

特定単量体 (I) として上記構造式 (A) で表される6-(2,4-ジメトキシフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカー12-エン-5,7-ジオン7.90 g (21.6ミリモル)、特定単量体 (II) として下記構造式 (C) で表される8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン5.01 g (21.6ミリモル)、分子量調節剤として1-ヘキセン0.27 g、および溶媒としてトルエン51.5 gを、窒素置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.6モル/L) 0.13 mL、およびメタノール変性六塩化タンゲステンのトルエン溶液(0.025モル/L) 0.34 mLを加え、80℃で4時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

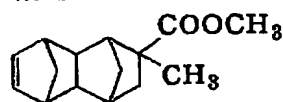
得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は 14.2×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 3.38×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は

4. 20であった。

【0068】

【化15】

構造式 (C)



【0069】

得られた重合体溶液をオートクレーブに入れ、さらにトルエンを300g加えた。次いで、この反応系に、水添触媒として、モノマー仕込み量に対して2500ppmとなる量のRuHCl(CO)[P(C₆H₅)₃]₃を添加し、水素ガス圧が9~10MPa、反応温度が160~165℃、反応条件が4時間の条件で水素添加反応を行った。反応が終了した後、得られた反応溶液を多量のメタノールに注ぎ、沈殿させることにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体(P1)」とする。

重合体(P1)の重量平均分子量(M_w)は14.9×10⁴、数平均分子量(M_n)は3.59×10⁴、分子量分布(M_w/M_n)は4.15、固有粘度(η_{inh})は0.74、ガラス転移温度(T_g)は221.4℃であった。

また、重合体(P1)における6-(2,4-ジメトキシフェニル)-6-アザペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカ-12-エン-5,7-ジオンに由来する構造単位(I)の割合が44モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンに由来する構造単位(II)の割合が56モル%であった。

また、重合体(P1)を¹H-NMRにより分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は99%以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に100%であった。重合体(P1)の¹H-NMRスペクトル図およびIRスペクトル図をそれぞれ図1および図2に示す。

【0070】

〈実施例2〉

特定単量体(I)として下記構造式(D)で表される6-(4-クロロ-2-

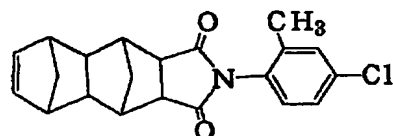
メチルフェニル) - 6 - アザ - ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカ - 12 - エン - 5, 7 - ジオン 5. 00 g (15. 0 ミリモル)、特定単量体 (II) として上記構造式 (C) で表される 8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5 . 17,10] - 3 - ドデセン 3. 48 g (15. 0 ミリモル)、分子量調節剤として 1 - ヘキセン 0. 19 g、および溶剤としてトルエン 66 g を窒素置換した反応容器に仕込み、100℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0. 6 モル/L) 0. 16 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0. 025 モル/L) 0. 44 mL を加え、80℃で4時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は $10. 7 \times 10^4$ 、数平均分子量 (M_n) は $3. 49 \times 10^4$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 3. 07 であった。

【0071】

【化16】

構造式 (D)



【0072】

得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P2)」とする。

重合体 (P2) の重量平均分子量 (M_w) は $10. 3 \times 10^4$ 、数平均分子量 (M_n) は $3. 50 \times 10^4$ 、分子量分布 (M_w/M_n) は 2. 94、固有粘度 (η_{inh}) は 0. 58、ガラス転移温度 (T_g) は 215. 0℃であった。

また、重合体 (P2) における 6 - (4 - クロロ - 2 - メチルフェニル) - 6 - アザ - ペンタシクロ [9. 2. 1. 13,9 . 02,10. 04,8] テトラデカ - 12 - エン - 5, 7 - ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 37. 2 モル%、8 - メチル - 8 - メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 12,5 . 17,

10] -3-ドデセンに由来する構造単位 (II) の割合が 62.8 モル%であった。

また、重合体 (P2) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P2) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 3 および図 4 に示す。

【0073】

〈実施例 3〉

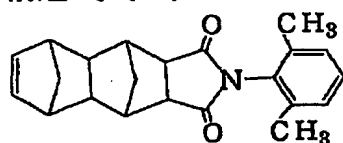
特定単量体 (I) として下記構造式 (E) で表される 6-(2,6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン 5.00 g (14.1 ミリモル)、特定単量体 (II) として上記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 3.28 g (14.1 ミリモル)、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0.20 g、および溶媒としてトルエン 34 g を窒素置換した反応容器に仕込み、80℃ に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.6 モル/L) 0.07 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.24 mL を加え、80℃ で 0.5 時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は 26.3×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 3.35×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 7.86 であった。

【0074】

【化 17】

構造式 (E)



【0075】

得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加

反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P3)」とする。

重合体 (P3) の重量平均分子量 (M_w) は 26.0×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 4.50×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 5.78、固有粘度 (η_{inh}) は 1.12、ガラス転移温度 (T_g) は 205.1°C であった。

また、重合体 (P3) における 6-(2,6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカ-12-エン-5,7-ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 34.7 モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンに由来する構造単位 (II) の割合が 65.3 モル% であった。

また、重合体 (P3) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P3) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 5 および図 6 に示す。

【0076】

〈実施例 4〉

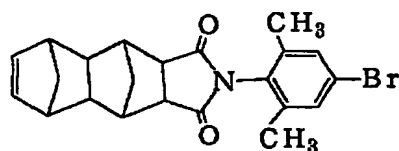
特定単量体 (I) として下記構造式 (F) で表される 6-(4-プロモ-2,6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカ-12-エン-5,7-ジオン 5.00 g (12.1 ミリモル)、特定単量体 (II) として上記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 2.80 g (12.1 ミリモル)、分子量調節剤として 1-ヘキセン 0.15 g、および溶媒として トルエン 31.2 g を窒素置換した反応容器に仕込み、 80°C に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液 (0.6 モル/L) 0.12 mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液 (0.025 モル/L) 0.39 mL を加え、 80°C で 3 時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。得られたノルボルネン系開環重合体の重量平均分子量 (M_w) は 11.2×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 5.77×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は

n) は 1.94 であった。

【0077】

【化18】

構造式 (F)



【0078】

得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例 1 と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体 (P4)」とする。

重合体 (P4) の重量平均分子量 (M_w) は 10.1×10^4 、数平均分子量 (M_n) は 4.41×10^4 、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.29、固有粘度 (η_{inh}) は 0.56、ガラス転移温度 (T_g) は 225.3°C であった。

また、重合体 (P4) における 6-(4-ブロモ-2,6-ジメチルフェニル)-6-アザ-ペンタシクロ[9.2.1.1^{3,9}.0^{2,10}.0^{4,8}]テトラデカ-12-エン-5,7-ジオンに由来する構造単位 (I) の割合が 36.6 モル%、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセンに由来する構造単位 (II) の割合が 63.4 モル%であった。

また、重合体 (P4) を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は 99% 以上であり、また、芳香環の残存率は実質的に 100% であった。重合体 (P4) の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図および IR スペクトル図をそれぞれ図 7 および図 8 に示す。

【0079】

〈比較例 1〉

単量体として上記構造式 (C) で表される 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン 50 g、分子量調節剤として 1-ヘキセン 3.6 g、および溶媒としてトルエン 100 g を窒素

置換した反応容器に仕込み、80℃に加熱した。この反応系に、重合触媒として、トリエチルアルミニウムのトルエン溶液(0.6モル/L) 0.09mL、およびメタノール変性六塩化タングステンのトルエン溶液(0.025モル/L) 0.29mLを加え、80℃で3時間反応させることにより、ノルボルネン系開環重合体を含む重合体溶液を得た。

得られたノルボルネン系開環重合体について、実施例1と同様にして水素添加反応を行うことにより、水素添加されたノルボルネン系開環重合体を得た。このノルボルネン系開環重合体を「重合体(P5)」とする。

重合体(P5)の重量平均分子量(M_w)は 5.6×10^4 、数平均分子量(M_n)は 1.75×10^4 、分子量分布(M_w/M_n)は3.2、ガラス転移温度(T_g)は167℃であった。

また、重合体(P5)を $^1\text{H-NMR}$ により分析した結果、オレフィン性二重結合に対する水素添加率は99%以上であった。

【0080】

〈評価〉

実施例1～4および比較例1で得られた重合体(P1)～重合体(P5)の各々をトルエンに溶解して溶剤キャスト用の溶液を調製した。これらの溶液をガラス板上に注ぎ、これを乾燥処理することにより、厚みが200 μm 、残留溶媒が0.5～0.8%の無色透明なフィルムを作製した。

得られたフィルムの各々を、下記表1に示す倍率で一軸延伸することにより延伸フィルムを作製した。延伸処理温度は、フィルムを形成する重合体のガラス転移温度を T_g としたとき、 $T_g + 10^\circ\text{C}$ となる温度である。

そして、得られた延伸フィルムの各々について、王子計測社製の自動複屈折計「KOBRA 21DH」を用い、複屈折 Δn ($\Delta n = n_x - n_y$, n_x : 延伸方向の屈折率, n_y : 延伸方向に対して垂直方向の屈折率)を測定した。測定波長550nmにおける複屈折値を表1に示す。

【0081】

【表 1】

	ガラス転移温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	複屈折 Δn
実施例 1	221.4	1.7	5.0×10^{-4}
実施例 2	215.0	1.7	12.0×10^{-4}
実施例 3	205.1	1.4	6.4×10^{-4}
実施例 4	225.6	2.0	-0.3×10^{-4}
比較例 1	167.0	1.7	31.4×10^{-4}

【0082】

表 1 の結果から明らかなように、実施例 1～4 に係る重合体 (P 1)～重合体 (P 4) よりなる延伸フィルムは、比較例 1 に係る重合体 (P 5) よりなる延伸フィルムに比較して、いずれも複屈折が低いものであることが確認され、特に実施例 4 に係る重合体 (P 4) よりなる延伸フィルムは、複屈折が殆どないものであった。

【0083】

また、実施例 1 に係る重合体 (P 1) よりなる延伸フィルムおよび比較例 1 に係る重合体 (P 5) よりなる延伸フィルムについて、王子計測社製の自動複屈折計「KOBRA 21DH」を用い、レターデーション R_e ($R_e = \Delta n \times d$, d : フィルムの厚み) の測定を行い、波長 550 nm におけるレターデーション R_{e550} に対する各波長のレターデーション R_e の比 R_e / R_{e550} の値を求めた。結果を図 9 に示す。

図 9 の結果から明らかなように、実施例 1 に係る重合体 (P 1) よりなる延伸フィルムは、長波長になるに従って比 R_e / R_{e550} の値が大きくなり、複屈折の波長依存性が高いものであることが確認された。

これに対して、比較例 1 に係る重合体 (P 5) よりなる延伸フィルムは、比 R_e / R_{e550} の値が波長に関わらずほぼ一定の値であった。

【0084】

【発明の効果】

本発明のノルボルネン系開環重合体は、複屈折の波長依存性が高く、低複屈折

性を有すると共に、高い耐熱性および高い透明性を有するものであるため、光学部品や電気電子材料などの分野において有用であり、具体的には、ディスク、光磁気ディスク、光学レンズ（F θ レンズ、ピックアップレンズ、レーザープリンター用レンズ、カメラ用レンズ等）、眼鏡レンズ、光学フィルム（ディスプレイ用フィルム、位相差フィルム、偏光フィルム、透明導電フィルム、波長板、光ピックアップフィルム等）、液晶配向膜、光学シート、光ファイバー、導光板、光拡散板、光カード、光ミラー、IC、LSI、LEDなどの半導体の封止材として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 に係る重合体（P 1）の ^1H -NMR スペクトル図である。

【図 2】

実施例 1 に係る重合体（P 1）の IR スペクトル図である。

【図 3】

実施例 2 に係る重合体（P 2）の ^1H -NMR スペクトル図である。

【図 4】

実施例 2 に係る重合体（P 2）の IR スペクトル図である。

【図 5】

実施例 3 に係る重合体（P 3）の ^1H -NMR スペクトル図である。

【図 6】

実施例 3 に係る重合体（P 3）の IR スペクトル図である。

【図 7】

実施例 4 に係る重合体（P 4）の ^1H -NMR スペクトル図である。

【図 8】

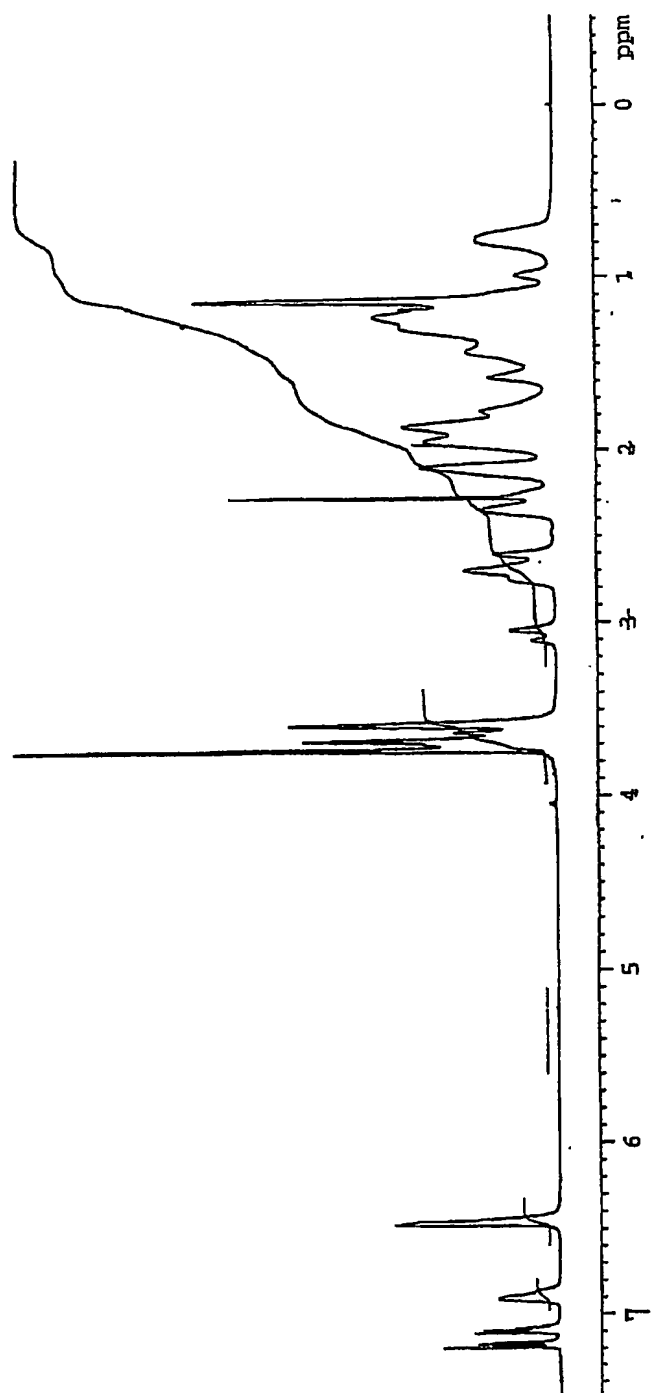
実施例 4 に係る重合体（P 4）の IR スペクトル図である。

【図 9】

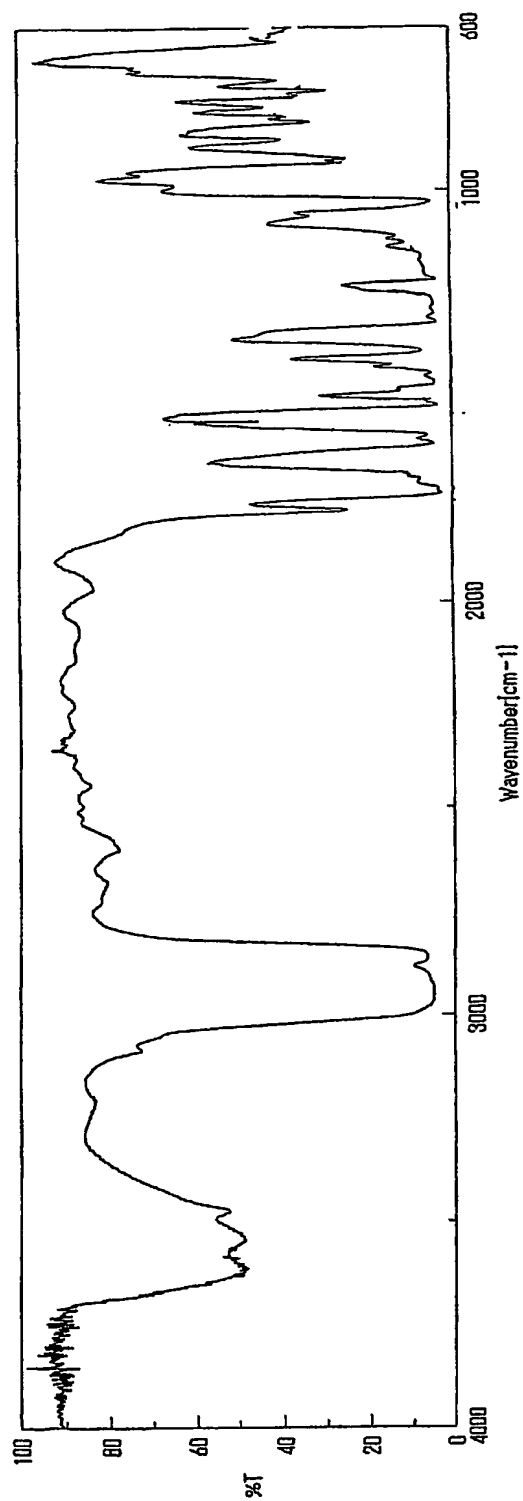
実施例 1 および比較例 1 に係る重合体よりなる延伸フィルムにおける複屈折の波長依存性を示す図である。

【書類名】 図面

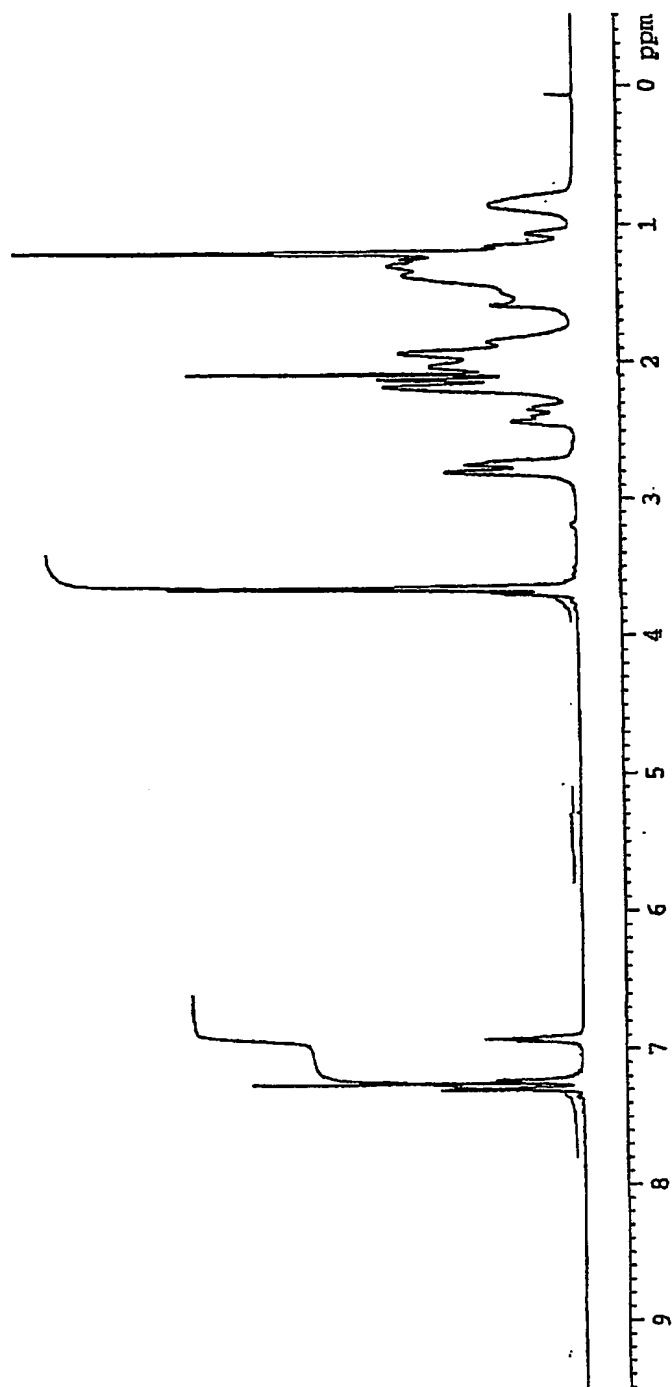
【図1】



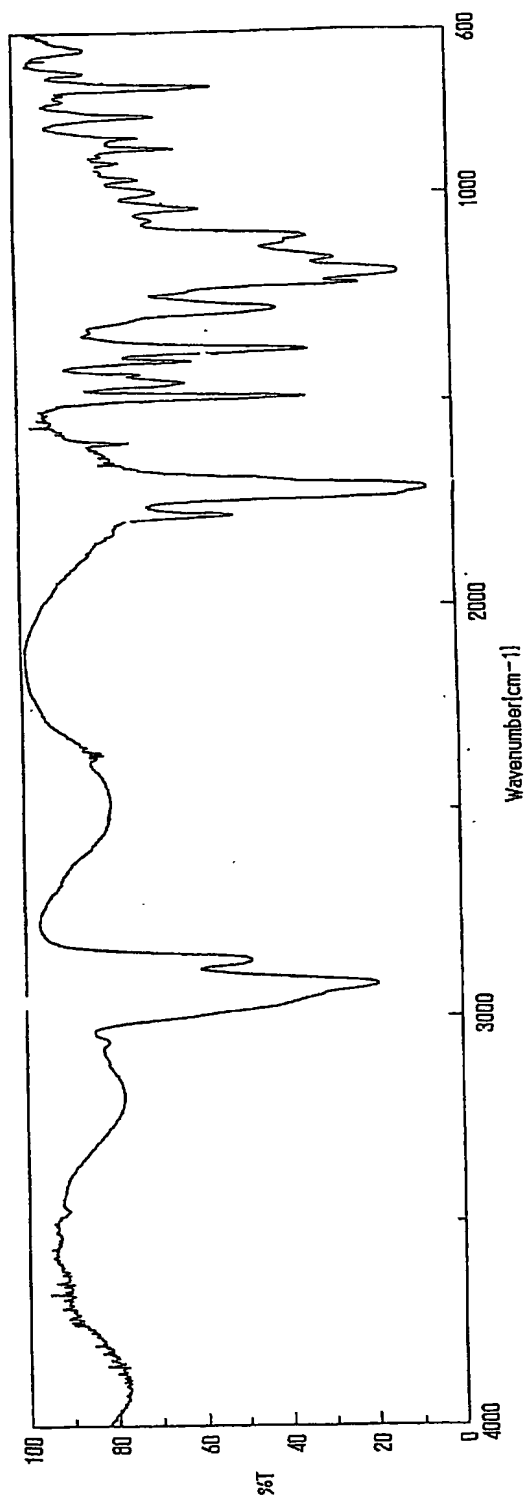
【図 2】



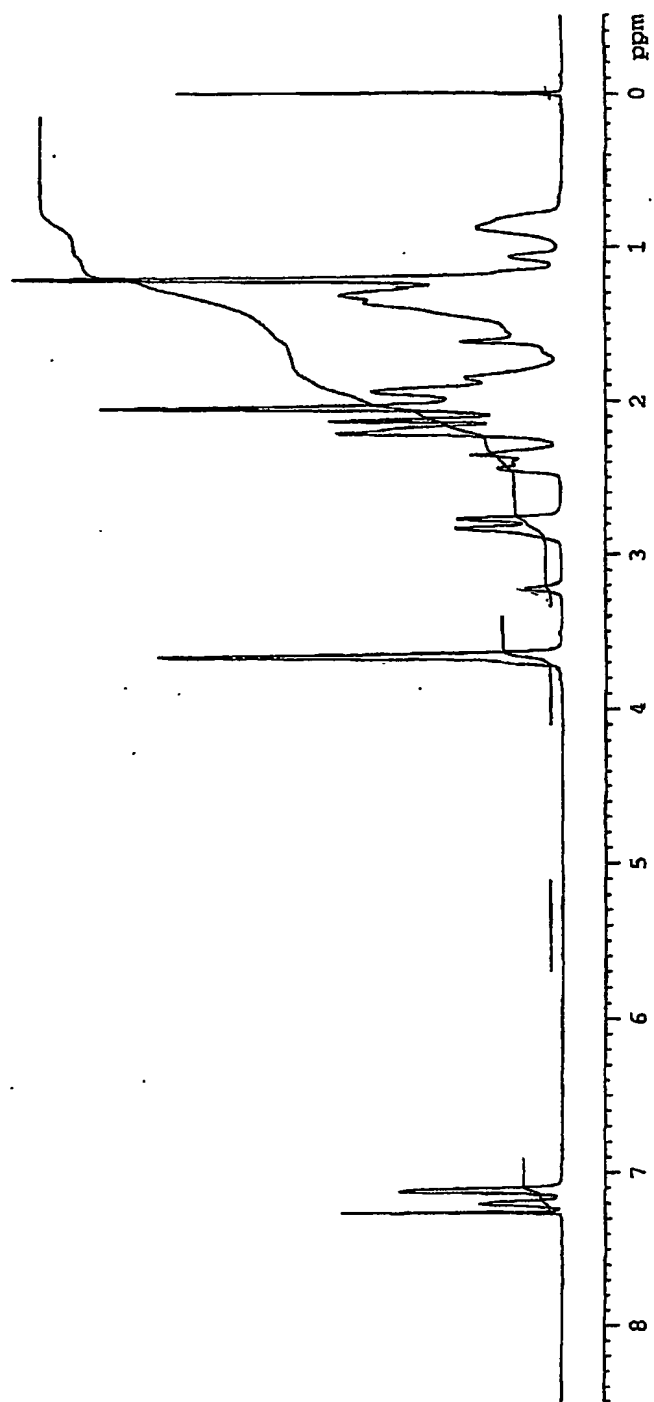
【図3】



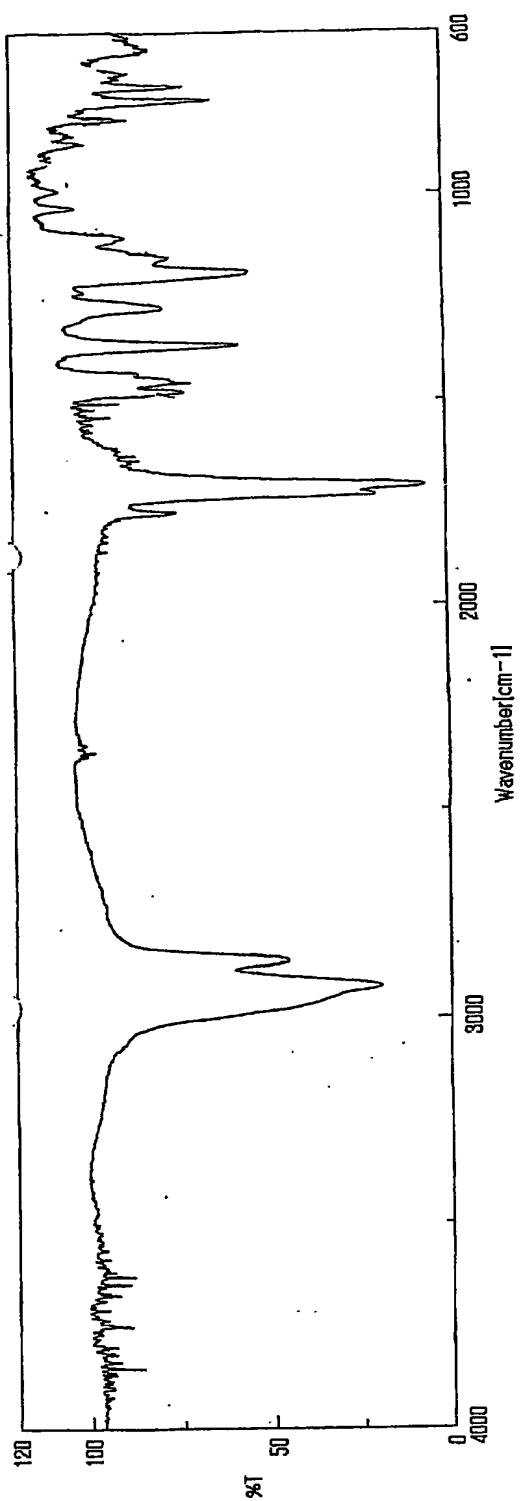
【図 4】



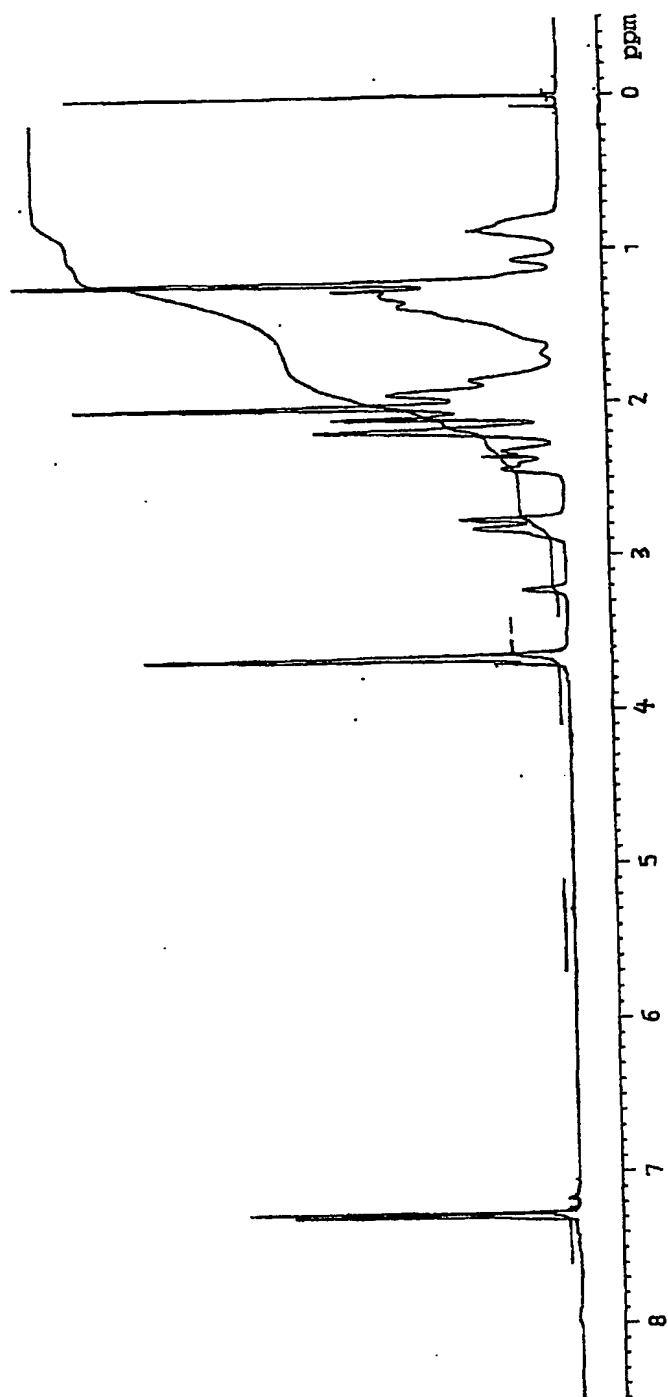
【図 5】



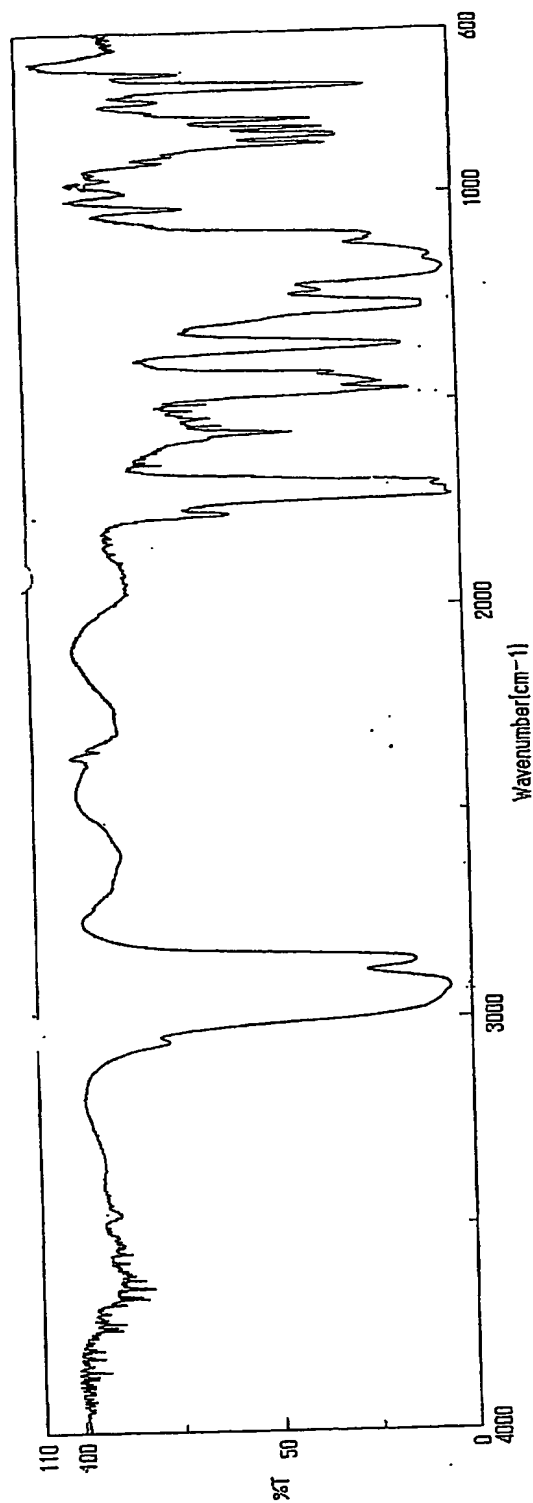
【図 6】



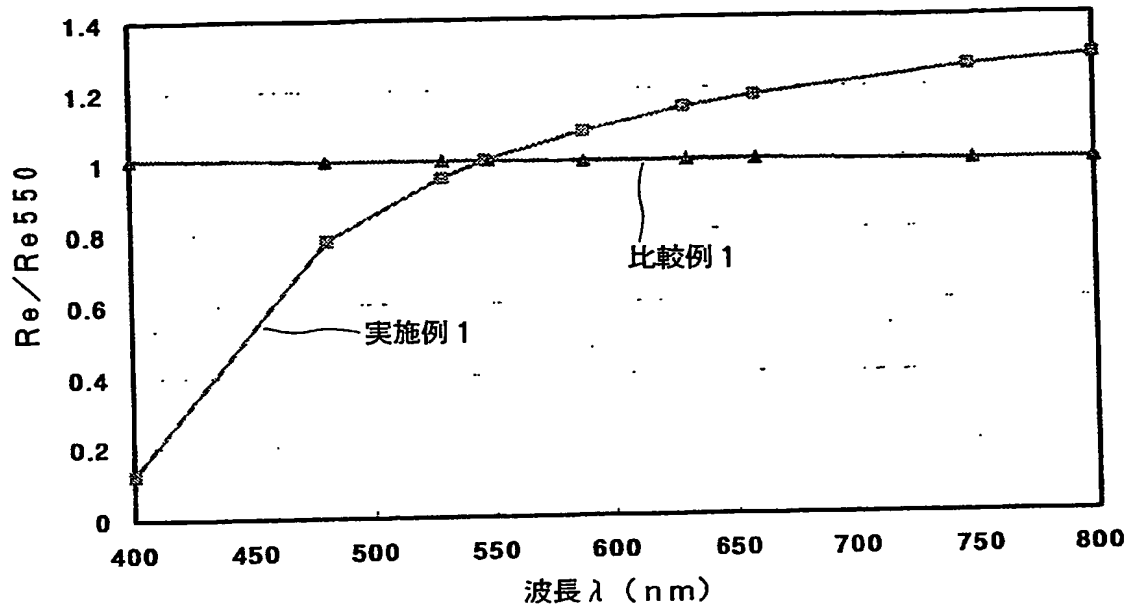
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

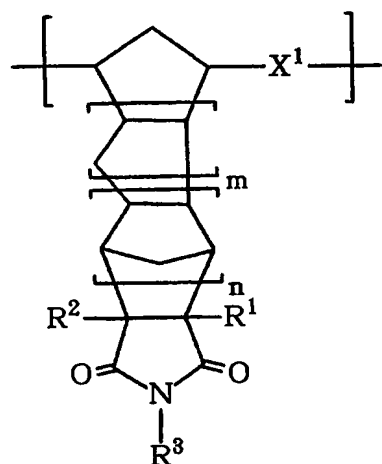
【要約】

【課題】 複屈折が小さく、複屈折の波長依存性が高く、透明性および耐熱性に優れたノルボルネン系開環重合体を提供する。

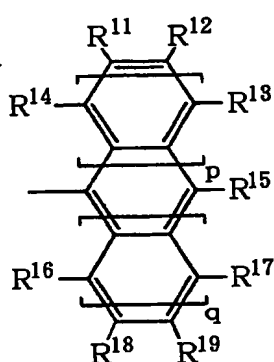
【解決手段】 本発明の重合体は、一般式 (I) の構造単位 (I) を有する。

【化 1】

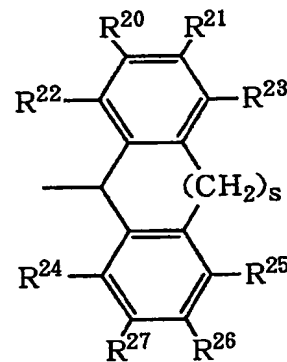
一般式 (I)



一般式 (I-1)



一般式 (I-2)



〔一般式 (I) 中、 m 及び n は 0 ～ 2 の整数、 X^1 はエチレン基又はビニレン基、 R^1 及び R^2 は水素原子又は置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基、 R^3 は一般式 (I-1) 又は (I-2) の基。一般式 (I-1) 及び (I-2) 中、 $R^{11} \sim R^{27}$ は水素原子；ハロゲン原子；酸素原子、硫黄原子、窒素原子若しくはケイ素原子を含む若しくは含まない連結基を有してもよい置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基；または極性基。一般式 (I-1) 中 p 及び q は 0 又は正の整数で、 $p = q = 0$ のとき、 R^{12} と R^{15} 又は R^{19} と R^{15} は相互に結合して炭素環又は複素環を形成してもよく、これらの炭素環又は複素環は単環構造でも、多環構造でもよい。一般式 (I-2) 中、 s は 0 又は正の整数。〕

【選択図】 なし

特願 2002-331040

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社